

2001/6/12

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application: 2001年 5月16日

出 願 番 号

Application Number: 特願2001-145823

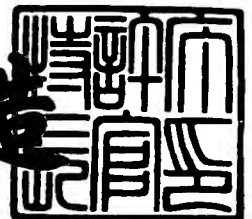
出 願 人

Applicant(s): マツダ株式会社

2001年 8月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3071862

【書類名】 特許願

【整理番号】 M20010436

【提出日】 平成13年 5月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 23/63

【発明者】

【住所又は居所】 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ株式会社内

【氏名】 岡本 謙治

【発明者】

【住所又は居所】 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ株式会社内

【氏名】 山田 啓司

【発明者】

【住所又は居所】 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ株式会社内

【氏名】 三好 誠治

【発明者】

【住所又は居所】 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ株式会社内

【氏名】 高見 明秀

【発明者】

【住所又は居所】 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ株式会社内

【氏名】 山本 研一

【発明者】

【住所又は居所】 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ株式会社内

【氏名】 住田 弘祐

【特許出願人】

【識別番号】 000003137

【氏名又は名称】 マツダ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077931

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100094134

【弁理士】

【氏名又は名称】 小山 廣毅

【選任した代理人】

【識別番号】 100110939

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100110940

【弁理士】

【氏名又は名称】 嶋田 高久

【選任した代理人】

【識別番号】 100113262

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 祐二

【選任した代理人】

【識別番号】 100115059

【弁理士】

【氏名又は名称】 今江 克実

【選任した代理人】

【識別番号】 100115510

【弁理士】

【氏名又は名称】 手島 勝

【選任した代理人】

【識別番号】 100115691

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤田 篤史

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-196220

【出願日】 平成12年 6月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014409

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003928

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒、及び排気ガス浄化装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 排気ガスの酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気であるときに排気ガス中の $\text{NO}_x$ を吸収する一方、所定温度域で排気ガスの酸素濃度が低下することによって該吸収した $\text{NO}_x$ を放出する $\text{NO}_x$ 吸収材と、貴金属とを含む排気ガス浄化用触媒において、

更に、上記所定温度域における酸素放出量が、他の温度域における酸素放出量よりも多くなる酸素吸蔵材を含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 請求項 1 において、

上記酸素吸蔵材の酸素放出量が最大となる温度が、上記所定温度域にあることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、

上記酸素吸蔵材は、 $\text{Ce}-\text{Pr}$  複合酸化物であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 のいずれか一において、

上記酸素吸蔵材は、担体に担持され且つ該担体 1 L 当たり 15～300 g 含まれていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれか一において、

上記 $\text{NO}_x$ 吸収材の少なくとも一部は上記酸素吸蔵材に担持されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 6】 酸素濃度が相対的に高くなる第 1 期間と、酸素濃度が相対的に低くなる第 2 期間とを交互に繰り返す排気ガス中に配置され、 $\text{Ba}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Sr}$  及び $\text{Mg}$  の内の少なくとも 1 種の $\text{NO}_x$ 吸収材と貴金属とを含む排気ガス浄化用触媒において、

更に、 $\text{Ce}-\text{Pr}$  複合酸化物を含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 7】 エンジンの排気通路に配置され、該エンジンの排気ガスの酸素濃度が高いときに該排気ガス中の $\text{NO}_x$ を吸収するとともに、この吸収した $\text{NO}_x$ を上記酸素濃度が低くなったときに放出する $\text{NO}_x$ 吸収材と、貴金属とを含

む排気ガス浄化用触媒において、

更に、上記NO<sub>x</sub>吸収材のイオン化ポテンシャルを高める酸素吸蔵材を含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 8】 請求項 7 において、

上記NO<sub>x</sub>吸収材の少なくとも一部は上記酸素吸蔵材に担持されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 9】 排気ガスの酸素濃度が高いときに該排気ガス中のNO<sub>x</sub>を吸収しこの吸収したNO<sub>x</sub>を上記酸素濃度が低くなったときに放出するNO<sub>x</sub>吸収材と、貴金属と、該NO<sub>x</sub>吸収材のイオン化ポテンシャルを高める酸素吸蔵材とを含む排気ガス浄化用触媒と、

上記排気ガスの酸素濃度が高くなって上記NO<sub>x</sub>吸収材が上記NO<sub>x</sub>を吸収する第 1 期間と、該酸素濃度が低くなって該NO<sub>x</sub>吸収材からNO<sub>x</sub>が放出される第 2 期間とが交互に繰り返されるように、且つ該第 2 期間の方が第 1 期間よりも短くなるように、上記排気ガスの酸素濃度を変化させる酸素濃度制御手段とを備えていることを特徴とする排気ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

エンジンの排気ガスを浄化するための触媒として、排気ガスの酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気（リーン燃焼運転時）では排気ガス中のNO<sub>x</sub>をBa等のNO<sub>x</sub>吸収材に吸収し、排気ガスの酸素濃度の低下（理論空燃比又はリッチ燃焼運転時）によって吸収していたNO<sub>x</sub>を放出して貴金属上に移動させ、これを排気ガス中の還元ガス（HC、CO及びH<sub>2</sub>）と反応させてN<sub>2</sub>に還元浄化すると共に、当該還元ガスであるHC、COをも酸化浄化する、いわゆるリーンNO<sub>x</sub>浄化触媒が知られている。

【0 0 0 3】

また、このようなリーン $\text{NO}_x$ 浄化触媒には、酸化数が変化して酸素の貯蔵及び放出を行う酸素吸蔵材を含ませることも知られている。この酸素吸蔵材は、主として、排気ガスに大量に含まれる $\text{NO}$ を $\text{NO}_x$ 吸収材に吸収されやすい $\text{NO}_2$ に酸化するための酸素供給源として利用されている。

## 【0004】

かかる酸素吸蔵材として、特開平9-928号公報には、 $\text{CeO}_2$ の他に、この $\text{CeO}_2$ と $\text{ZrO}_2$ との複合酸化物が開示されている。

## 【0005】

また、特開平9-313939号公報には、空燃比が理論空燃比( $A/F=14.7$ )を挟んで $\pm 1.0$ 以下の範囲( $A/F=13.7\sim 15.7$ )で反転を繰り返すように制御されるエンジンに関し、その排気ガス浄化用のいわゆる三元触媒として、触媒成分としての $\text{Pd}$ と、助触媒としての酸化セリウムと、 $\text{Ce}-\text{Pr}$ 複合酸化物とをハニカム担体に担持し、酸化セリウムと $\text{Ce}-\text{Pr}$ 複合酸化物( $\text{Ce}$ イオンと $\text{Pr}$ イオンとを含む複酸化物のこと、以下、同じ。)とによって高温時における $\text{Pd}$ の触媒活性を高めることが記載されている。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、リーン $\text{NO}_x$ 浄化触媒における酸素吸蔵材を改良することにより、排気ガスの酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気における $\text{NO}_x$ 吸収材の $\text{NO}_x$ 吸収性能、すなわち、リーン $\text{NO}_x$ 浄化率を高めると共に、全体としての排気ガス浄化性能の向上を図ることにある。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、排気ガスの酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気での $\text{NO}_x$ 浄化率と、排気ガスの酸素濃度が低下した時における $\text{HC}$ 浄化率とが比例関係を有することに着目してなされたものであって、所定温度域で排気ガスの酸素濃度が低下したときに高い酸素放出性能を発揮する酸素吸蔵材を触媒成分に含ませ、 $\text{HC}$ の酸化(部分酸化)反応を促進するようにしたものである。

## 【0008】

また、この出願の発明は、 $\text{NO}_x$ 吸収材のイオン化ポテンシャルを高めると、その $\text{NO}_x$ 吸収性能が高まることを見出してなされたものである。

【0009】

具体的には、本出願の発明は、

排気ガスの酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気であるときに排気ガス中の $\text{NO}_x$ を吸収する一方、所定温度域で排気ガスの酸素濃度が低下することによって該吸収した $\text{NO}_x$ を放出する $\text{NO}_x$ 吸収材と、貴金属と、を含む排気ガス浄化用触媒において、

更に、上記所定温度域における酸素放出量が、他の温度域における酸素放出量よりも多くなる酸素吸蔵材を含むことを特徴とする。

【0010】

上記の構成によれば、所定温度域で排気ガスの酸素濃度が低下したときのHC浄化率が良好となると共に、排気ガスの酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気における $\text{NO}_x$ 浄化率も良好となり、全体として排気ガス浄化性能が極めて優れることとなる。この理由については明らかではないが、所定温度域で排気ガスの酸素濃度が低下すると、 $\text{NO}_x$ 吸収材の $\text{NO}_x$ の放出作用が大きく発現すると共に、酸素吸蔵材の酸素放出性能が大きく作用するためであると考えられる。

【0011】

すなわち、所定温度域で排気ガスの酸素濃度が低下すると、酸素吸蔵材は吸蔵していた酸素を活性化された活性酸素として活発に放出する、この活性酸素によって排気ガス中のHCが部分酸化されて不安定な状態となって活性化される、この部分酸化されたHCが $\text{NO}_x$ 吸収材から放出された $\text{NO}_x$ と酸化還元反応を起こす、という一連の反応が円滑に進行する。これにより、HC浄化率が高くなる一方、 $\text{NO}_x$ 吸収材は、吸収されていた $\text{NO}_x$ が消費されることによって $\text{NO}_x$ 吸収能を回復することとなる。このため、排気ガスの酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気における $\text{NO}_x$ 浄化率（リーン $\text{NO}_x$ 浄化率）が高くなり、その結果、全体としての排気ガス浄化性能が向上する、と推測される。

【0012】

ここで、所定温度域とは、理論空燃比燃焼運転時又はリッチ燃焼運転時のよう



に、排気ガスの酸素濃度が低下したとき（酸素濃度 2 % 以下、好ましくは 0. 5 % 以下）に、NO<sub>x</sub> 吸収材が NO<sub>x</sub> を放出する温度域を意味するものであり、ガソリンエンジンの場合、通常、3 0 0 ~ 5 0 0 ℃ の温度範囲が該当する。

【 0 0 1 3 】

そして、酸素放出量が最大となる温度が上記所定温度域にある酸素吸蔵材を用いるようにすれば、この酸素吸蔵材の有する酸素放出能力を最大限に活用することができ、上記作用がより有効に営まれることとなる。

【 0 0 1 4 】

また、酸素吸蔵材として、3 0 0 ~ 5 0 0 ℃ の温度域において活発に酸素を放出する Ce - Pr 複合酸化物を用いれば、リーン NO<sub>x</sub> 浄化率をより高めることができる。

【 0 0 1 5 】

さらに、酸素吸蔵材を担体に担持させ、その担体 1 L に対して 1 5 ~ 3 0 0 g 含めるようにすることによって、リーン NO<sub>x</sub> 浄化率をより一層向上させることができる。すなわち、当該担持量が担体 1 L 当たり 1 5 g より少ない場合には、酸素吸蔵材から放出される酸素量が少なくなるから、期する効果を得ることが困難になる。一方、当該含有量を担体 1 L 当たり 3 0 0 g より多くすることは、触媒全体のボリュームが大きくなり過ぎて、触媒製造を困難にする。

【 0 0 1 6 】

上記 NO<sub>x</sub> 吸収材の少なくとも一部は上記酸素吸蔵材に担持されていることが好ましい。すなわち、酸素吸蔵材は上述の如くその放出する酸素によって排気ガス中の HC を活性にするが、NO<sub>x</sub> 吸収材が酸素吸蔵材に担持されていると、この酸素吸蔵材上で活性な状態になった HC と、NO<sub>x</sub> 吸収材から放出される NO<sub>x</sub> とが反応しやすくなり、NO<sub>x</sub> の還元及び HC の酸化に有利になる。

【 0 0 1 7 】

また、本発明のより具体的構成としては、排気ガスの酸素濃度が相対的に高く（4 % 以上）なる第 1 期間（1 ~ 5 分）と、排気ガスの酸素濃度が相対的に低く（2 % 以下）なる第 2 期間（1 ~ 1 0 秒）とを交互に繰り返す排気ガス中に配置され、Ba、K、Sr 及び Mg の内の少なくとも 1 種の NO<sub>x</sub> 吸収材と貴金属と

を含み、更に、Ce-Pr 複合酸化物を含んだ排気ガス浄化用触媒を挙げることができる。

【0018】

また、本出願の発明は、エンジンの排気通路に配置され、該エンジンの排気ガスの酸素濃度が高いときに該排気ガス中のNO<sub>x</sub>を吸収するとともに、この吸収したNO<sub>x</sub>を上記酸素濃度が低くなったときに放出するNO<sub>x</sub>吸収材と、貴金属を含む排気ガス浄化用触媒において、

更に、上記NO<sub>x</sub>吸収材のイオン化ポテンシャルを高める酸素吸蔵材を含むことを特徴とする。

【0019】

すなわち、酸素吸蔵材がNO<sub>x</sub>吸収材のイオン化ポテンシャルを高めるということは、このNO<sub>x</sub>吸収材は、電子を取り去るために必要なエネルギー（陽イオンになるために必要なエネルギー）が高い状態になるということである。換言すれば、NO<sub>x</sub>吸収材の電子が酸素吸蔵材の方へ引かれて該NO<sub>x</sub>吸収材が単独で存在する場合よりも強く正に荷電した状態になるということである。NO<sub>x</sub>吸収材として例えば炭酸バリウムを用いた場合、そのBaの正に荷電する度合が高くなることを意味する。

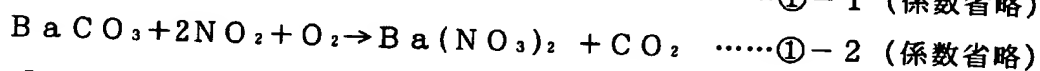
【0020】

しかして、NO<sub>x</sub>吸収材による排気ガス中のNOの吸収メカニズムとして次のものが考えられている。これを、炭酸バリウムを例にして示す。

【0021】

【化1】

メカニズム①（逐次反応）



【0022】

すなわち、このメカニズム①は、貴金属上で上記①-1反応を生じ、生成したNO<sub>2</sub>が上記①-2反応によりNO<sub>x</sub>吸収材に吸収されるというものである。従って、酸素吸蔵材が式①-1又は①-2の反応を生じ易くするものであること、

排気ガス中のNOがNOx吸収材に吸収される温度域において、NOよりもNO<sub>2</sub>の存在比率が高い（当該温度域NO<sub>2</sub>が安定に存在し得る）ことが、当該メカニズムによるNO吸収の好ましい条件となる。

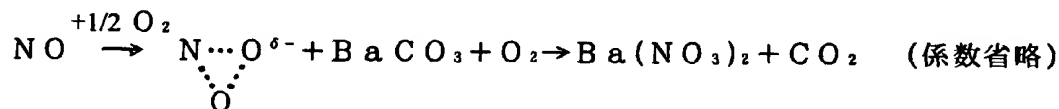
【0023】

しかし、本発明者は、そのような条件が成立しない場合でも、酸素吸蔵材がNOx吸収材のイオン化ポテンシャルを高めるものであるときは、NOx吸収性が高まり、NOx浄化率が向上することを見出した。従って、上記メカニズム①とは異なるNO吸収メカニズムを考える必要がある。それは、次のメカニズム②である。

【0024】

【化2】

メカニズム②（反応中間体のスピルオーバー）



【0025】

すなわち、これは、貴金属上で反応中間体NO<sub>2</sub><sup>δ-</sup>を生じ、これがNOx吸収材上に移動（スピルオーバー）して吸収されるというものである。

【0026】

このメカニズム②による場合、NOx吸収材が貴金属上の負に荷電した上記反応中間体（短命中間体）を引き付けるように働くことが反応を効率良く進行させる条件となる。この点、NOx吸収材のイオン化ポテンシャルを高める当該酸素吸蔵材の場合、当該NOx吸収材を単独で存在する場合よりも強く正に荷電させるから、上記反応中間体が貴金属上から当該NOx吸収材に引かれてスピルオーバーし易くなる。よって、NOx吸収材のNO吸収性が高まり、NOx浄化率が向上することになる。

【0027】

この場合、NOx吸収材の少なくとも一部は該NOx吸収材のイオン化ポテンシャルを高める上記酸素吸蔵材に担持されていることが好ましい。これにより、

当該酸素吸蔵材がその担持した $\text{NO}_x$ 吸収材を強く正に荷電させる触媒成分として有効に働くことになる。このような酸素吸蔵材としては、 $\text{Ce}$ イオンと $\text{Pr}$ イオンとを含む酸化物が有効であり、特に $\text{Ce}-\text{Pr}$ 複合酸化物が好ましい。

#### 【0028】

上述の如きメカニズム②が働く排気ガス浄化装置の具体的な構成としては、排気ガスの酸素濃度が高いときに該排気ガス中の $\text{NO}_x$ を吸収しこの吸収した $\text{NO}_x$ を上記酸素濃度が低くなったときに放出する $\text{NO}_x$ 吸収材と、貴金属と、該 $\text{NO}_x$ 吸収材のイオン化ポテンシャルを高める酸素吸蔵材とを含む排気ガス浄化用触媒と、

上記排気ガスの酸素濃度が高くなって上記 $\text{NO}_x$ 吸収材が上記 $\text{NO}_x$ を吸収する第1期間と、該酸素濃度が低くなって該 $\text{NO}_x$ 吸収材から $\text{NO}_x$ が放出される第2期間とが交互に繰り返されるように、且つ該第2期間の方が第1期間よりも短くなるように、上記排気ガスの酸素濃度を変化させる酸素濃度制御手段とを備えているものを挙げることができる。

#### 【0029】

なお、上記 $\text{Pr}-\text{Zr}$ 複合酸化物の他、 $\text{Pr}$ と同様に+IIIと+IVの酸化状態をとり得る $\text{Tb}$ を用いた $\text{Tb}-\text{Zr}$ 複合酸化物も $\text{Pr}-\text{Zr}$ 複合酸化物と同様の作用を呈する。

#### 【0030】

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、 $\text{NO}_x$ 吸収材が $\text{NO}_x$ を放出する所定温度域で酸素放出能力が所定度合以上となる酸素吸蔵材を含んでいるので、この放出される酸素によって $\text{HC}$ を部分酸化させ、この部分酸化された $\text{HC}$ と $\text{NO}_x$ 吸収材から放出される $\text{NO}_x$ との間で酸化還元反応を生じさせることができ、 $\text{HC}$ 浄化率が高まると共に、 $\text{NO}_x$ 吸収材の $\text{NO}_x$ 吸収能が回復して空燃比リーンでの $\text{NO}_x$ 浄化も良好なものになり、全体として排気ガス浄化性能を極めて優れたものとすることができる。

#### 【0031】

また、本発明によれば、 $\text{NO}_x$ 吸収材のイオン化ポテンシャルを高める酸素吸

蔵材を含んでいるので、 $\text{NO}_x$  吸収性能が高くなり、空燃比リーンで  $\text{NO}_x$  浄化に有利になる。

【 0 0 3 2 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

【 0 0 3 3 】

(触媒の構成)

図 1 は本発明の実施形態に係る排気ガス浄化用触媒 C の構造を示す。触媒 C は、例えば耐熱性に優れた担体材料であるコーージェライトからなるモノリス状のハニカム担体 1 を備え、その担体 1 には、担体 1 の表面（孔壁面）に近い側にある内側触媒層 2 と、その上の担体 1 の表面から離れた外側にある外側触媒層 3 とが層状に形成されている。

【 0 0 3 4 】

内側触媒層 2 は、第 1 貴金属（例えば Pt、Rh）と、 $\text{NO}_x$  吸収材（例えば Ba、K、Mg、Sr）と、第 1 貴金属及び  $\text{NO}_x$  吸収材を担持する第 1 母材と、この母材粉末を結合し担体 1 に保持するバインダとを備えている。ここで、第 1 母材は、アルミナと酸素吸蔵材としての Ce－Pr 複合酸化物との混合物で形成されている。また、Ce－Pr 複合酸化物は、担体 1 L 当たり 15～300 g 含まれている。

【 0 0 3 5 】

外側触媒層 3 は、第 2 貴金属（例えば Pt、Rh）と、 $\text{NO}_x$  吸収材（例えば Ba、K、Mg、Sr）と、第 2 貴金属及び  $\text{NO}_x$  吸収材を担持する第 2 母材と、この第 2 母材粉末を結合し担体に保持するバインダとを備えている。ここで、第 2 母材は、ゼオライトで形成されている。

【 0 0 3 6 】

なお、触媒層 2、3 の各々における不純物は 1 % 以下である。

【 0 0 3 7 】

(触媒 C の製法)

触媒 C の基本的な製法は次の通りである。

## 【 0 0 3 8 】

まず、第 1 母材（アルミナと C e - P r 複合酸化物との混合物）、バインダ及び水を混合してスラリーを作成し、このスラリーをモノリス担体にウォッシュコートし、乾燥及び焼成を行なうことによって、内側コート層を形成する。このとき、第 1 母材は、内側コート層に含まれる C e - P r 複合酸化物が担体 1 L 当たり 1 5 ～ 3 0 0 g となるように調製する。

## 【 0 0 3 9 】

次いで、第 2 母材（ゼオライト）に第 2 貴金属を乾固法等によって担持させることによって触媒粉を形成する。そして、その触媒粉、バインダ及び水を混合してスラリーを形成し、このスラリーを内側コート層を有するモノリス担体にウォッシュコートし、乾燥及び焼成を行なうことによって、この内側コート層の上に外側コート層を形成する。

## 【 0 0 4 0 】

続いて、第 1 貴金属（P t、R h）の溶液と、N O x 吸収材を構成する（B a、K、S r、M g）の各溶液との混合溶液を調製する。そして、その混合溶液を内側コート層と外側コート層とに同時に含浸させ、乾燥及び焼成を行なう。

## 【 0 0 4 1 】

以上のようにして、内側コート層が内側触媒層に、外側コート層が外側触媒層にそれぞれ形成されることとなり、ダブルコートの触媒 C が製造される。

## 【 0 0 4 2 】

（触媒 C の使用形態）

触媒 C は、例えば図 2 に示すように、車両用のリーンバーンエンジン 4 の排気ガスを排出するための排気通路 5 に配設される。その配設部位はエンジン搭載時のエンジン下方部に相当する。なお、排気マニホールド直ぐ下流部位でもよい。そして、触媒 C は、リーン燃焼運転時には排気ガスに含まれる N O x を N O x 吸収材（B a、K、S r、M g）に吸収し、次に理論空燃比近傍または空気過剰率  $\lambda \leq 1$  での燃焼運転（以下、これをリッチ燃焼運転と呼ぶ。）時には N O x 吸収材から放出された N O x と H C、C O 及び H<sub>2</sub> とを反応させ、三元触媒と同様に排気ガスを浄化するものである。すなわち、触媒 C はリーン N O x 浄化作用を有

するものである。

【 0 0 4 3 】

リーン燃焼運転時における排気ガスの酸素濃度は例えば4～5%から20%となり、空燃比は $A/F = 16 \sim 22$ あるいは $A/F = 18 \sim 50$ である。一方、リッチ燃焼運転時における排気ガスの酸素濃度は2.0%以下、あるいは0.5%以下となる。

【 0 0 4 4 】

また、触媒Cは上述の如くリーンNO<sub>x</sub>浄化作用を有するが、リーン燃焼運転が長時間続くと触媒CのNO<sub>x</sub>吸収量が飽和状態となってNO<sub>x</sub>浄化性能の低下を招くこととなる。そのため、本実施形態は、第1期間は上記リーン燃焼運転を行なって排気ガスの酸素濃度を高くし、該第1期間よりも短い第2期間は上記リッチ燃焼運転を行なって当該酸素濃度を相対的に低くする、というように高酸素濃度状態と低酸素濃度状態とを交互に繰り返す酸素濃度制御手段（エンジンの空燃比制御手段）を備え、適宜NO<sub>x</sub>の放出を促すようにしている。

【 0 0 4 5 】

すなわち、酸素濃度制御手段の第1の形態は、触媒CのNO<sub>x</sub>吸収量を推定して排気ガスの酸素濃度を変更する、というものである。すなわち、最後にそのNO<sub>x</sub>放出制御を行なってからの走行距離とその間に消費した燃料の総量等に基づいて触媒CにおけるNO<sub>x</sub>吸収量を推定し、その推定したNO<sub>x</sub>吸収量が予め設定した所定値以上になったかどうか（NO<sub>x</sub>の吸収過剰状態か否か）を判定する。換言すれば、上記第1期間の経過を判定する。そして、NO<sub>x</sub>吸収量がその所定値以上である場合には、エンジンに供給する燃料を増量することにより上記リッチ燃焼運転を1～10秒（第2期間）行なって、NO<sub>x</sub>吸収材に吸収されていたNO<sub>x</sub>を放出させる。

【 0 0 4 6 】

また、酸素濃度制御手段の第2の形態は、エンジンの定常運転時において、上記リーン燃焼運転を行なう第1期間と上記リッチ燃焼運転を行なう第2期間とを周期的に繰り返す、というものである。その場合、例えば第1期間を1～5分とし、第2期間を1～10秒とすることができる。

## 【 0 0 4 7 】

また、エンジンの定常運転時はリーン燃焼運転とし、加速運転時にリッチ燃焼運転とすることで、 $\text{NO}_x$ 吸収材に吸収されていた $\text{NO}_x$ を放出させるのもであってもよい。

## 【 0 0 4 8 】

(作用効果)

以上説明した触媒Cによれば、内側触媒層に酸素吸蔵材としてCe-P r 複合酸化物が含まれているので、理論空燃比又はリッチ燃焼運転時におけるHC浄化率が良好となると共に、リーン燃焼運転時における $\text{NO}_x$ 浄化率も良好となり、全体として排気ガス浄化性能が極めて優れることとなる。これは、一般にリッチ燃焼運転時、つまり、排気ガスの酸素濃度が低下して $\text{NO}_x$ 吸収材からの $\text{NO}_x$ の放出作用が大きくなる300～500℃の温度域において、Ce-P r 複合酸化物が活発に活性酸素を放出するためであると考えられる。

## 【 0 0 4 9 】

すなわち、300～500℃の温度域で排気ガスの酸素濃度が低下すると、酸素吸蔵材であるCe-P r 複合酸化物は吸蔵していた酸素を活性化された活性酸素として活発に放出する、この活性酸素によってHCが部分酸化されて不安定な状態となって活性化される、この部分酸化されたHCが $\text{NO}_x$ 吸収材(B a 等)から放出された $\text{NO}_x$ と酸化還元反応を起こす、という一連の反応が円滑に進行する。これにより、HC浄化率が高められる一方、 $\text{NO}_x$ 吸収材は、吸収されていた $\text{NO}_x$ が消費されることによって $\text{NO}_x$ 吸収能を回復する。このため、排気ガスの酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気における $\text{NO}_x$ 浄化率(リーン $\text{NO}_x$ 浄化率)が高められ、その結果、全体としての排気ガス浄化性能の向上が図られるものであると推測される。

## 【 0 0 5 0 】

また、以上は $\text{NO}_x$ 吸収材から $\text{NO}_x$ が放出されときのCe-P r 複合酸化物の作用効果であるが、このCe-P r 複合酸化物は $\text{NO}_x$ 吸収材が $\text{NO}_x$ を吸収するときの吸収を助ける働きをする。

## 【 0 0 5 1 】



すなわち、先に説明したように、排気ガス中のNOがNOx吸収材に吸収されるメカニズムとしては、貴金属上で上記①-1式の反応を生じ、生成したNO<sub>2</sub>が上記①-2式の反応によりNOx吸収材に吸収されるというメカニズム①（逐次反応）と、上記②式のように貴金属上で反応中間体NO<sub>2</sub><sup>δ-</sup>を生じ、これがNOx吸収材上に移動（スピルオーバー）して吸収されるというメカニズム②（反応中間体のスピルオーバー）が考えられる。

## 【0052】

これに対して、Ce-Pr複合酸化物には、NOx吸収材のイオン化ポテンシャルを高める働きがあり、これによって該NOx吸収材は単独で存在する場合よりも強く正に荷電した状態になる。従って、上記②式の反応中間体NO<sub>2</sub><sup>δ-</sup>が貴金属上から当該NOx吸収材に引かれてスピルオーバーし易くなってNOx吸収材のNOx吸収性が高まり、リーンNOx浄化率が向上することになる。

## 【0053】

また、Ce-Pr複合酸化物は、担体1Lに対して15～300g含まれているので、上記作用が有効に営まれ、十分なリーンNOx浄化性能を得ることができる。

## 【0054】

（その他の実施形態）

上記実施形態では、触媒Cを内側触媒層と外側触媒層とを有するダブルコートのものでしたが、担体上に単一の触媒層が形成されたシングルコートのものであってもよい。かかるシングルコート触媒は、母材（アルミナとCe-Pr複合酸化物との混合物）、バインダ及び水を混合してスラリーを作成し、このスラリーをモノリス担体にウォッシュコートし、乾燥及び焼成を行なうことによってコート層を形成し、続いて、貴金属の溶液と、NOx吸収材の各溶液との混合溶液を調製し、その混合溶液をコート層に含浸させ、乾燥及び焼成を行なうことにより製造できる。

## 【0055】

上記実施形態では、ガソリンエンジンを想定したが、触媒Cはディーゼルエンジンにも適用可能である。そして、その場合、NOx吸収材のNOx吸収量が所

定値以上であると判定された場合には、圧縮行程上死点付近で主燃料噴射を行った後、膨張行程又は排気行程において後燃料噴射を行うことにより、排気ガス中のHC量を増やして、NO<sub>x</sub>吸収材からのNO<sub>x</sub>の放出を促す、というNO<sub>x</sub>放出制御を行うようにすればよい。

【0056】

【実施例】

以下、上記作用効果を具体例に基づいて裏付ける。

【0057】

(評価試験1)

リーンNO<sub>x</sub>浄化率とリッチHC浄化率との関係について試験により検討した。

【0058】

<供試触媒>

Pt等の貴金属と、Ba等のNO<sub>x</sub>吸収材と、CeO<sub>2</sub>又はCe-Zr複合酸化物等の酸素吸蔵材とを組合せて6種の異なるリーンNO<sub>x</sub>浄化用触媒を調製した。

【0059】

<評価方法>

－リーンNO<sub>x</sub>浄化率の測定－

各触媒について、900℃で24時間の加熱処理を大気雰囲気において行なった。

【0060】

そして、各触媒を固定床流通式反応評価装置に取り付け、空燃比リーンの模擬排気ガス(ガス組成A)を60秒間流し、次にガス組成を空燃比リッチの模擬排気ガス(ガス組成B)に切り換えてこれを60秒間流す、というサイクルを5回繰り返した後、ガス組成を空燃比リーン(ガス組成A)に切り換え、この切り換え時点から60秒間のNO<sub>x</sub>浄化率(リーンNO<sub>x</sub>浄化率)を測定した。触媒温度及び模擬排気ガス温度は350℃、そのガス組成は表1に示す通りであり、また、空間速度SVは25000h<sup>-1</sup>とした。

【 0 0 6 1 】

【表 1】

	ガス組成 A	ガス組成 B
	リーン (A/F=22)	リッチ (A/F=14.5)
H C (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	1333ppm	1333ppm
N O	260ppm	260ppm
C O	0.16%	0.16%
C O <sub>2</sub>	9.75%	9.75%
H <sub>2</sub>	650ppm	650ppm
O <sub>2</sub>	7 %	0.5 %
N <sub>2</sub>	残	残

【 0 0 6 2 】

ーリッチ H C 浄化率の測定ー

各触媒について、900℃で24時間の加熱処理を大気雰囲気において行なった。

【 0 0 6 3 】

そして、各触媒を固定床流通式反応評価装置に取り付け、空燃比リーンの模擬排気ガス（ガス組成 A）を60秒間流し、次にガス組成を空燃比リッチの模擬排気ガス（ガス組成 B）に切り換えてこれを60秒間流す、というサイクルを5回繰り返した。この5回目のサイクルの空燃比リッチの模擬排気ガス（ガス組成 B）の60秒間の H C 浄化率（リッチ H C 浄化率）を測定した。触媒温度、模擬排気ガス温度及び空間速度の各条件はリーン N O<sub>x</sub> 浄化率の測定方法の場合と同一とした。また、ガス組成についても表 1 に示す通りとした。

【 0 0 6 4 】

&lt;結果&gt;

各触媒のリーン N O<sub>x</sub> 浄化率及びリッチ H C 浄化率を、前者を横軸にとり、後者を縦軸にとったグラフ図にプロットし、それを図 3 に示す。

【 0 0 6 5 】

同図によれば、リーン N O<sub>x</sub> 浄化率とリッチ H C 浄化率とは比例関係にあるこ

とが窺われる。すなわち、これは、リッチHC浄化率を高めることにより、リーンNO<sub>x</sub>浄化率の向上を図ることができることを示唆するものである。

【0066】

(評価試験2)

各種酸素吸蔵材の酸素放出性能、比表面積及びリーンNO<sub>x</sub>浄化率及びリッチNO<sub>x</sub>浄化率に与える影響を評価した。

【0067】

<供試触媒>

－例1－

以下の方法により例1に係る触媒を調製した。

【0068】

内側コート層の形成

γ-アルミナと酸素吸蔵材としてのCe-Zr複合酸化物(質量組成比はCeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>=74:26)とアルミナバインダとを、γ-アルミナ担持量(担持量は後述するモノリス担体に担持させたときの担体1L当たりの乾燥重量のこと。以下、同じ。)が150g/L、Ce-Zr複合酸化物担持量が150g/L及びアルミナバインダ担持量が30g/Lとなるように秤量して混合し、これにイオン交換水を添加することによってスラリーを調製した。このスラリーにコージェライト製モノリス担体を浸漬して引き上げ、余分なスラリーを吹き飛ばす、という方法により、担体にスラリーをウォッシュコートした。次いで、これを150℃の温度で1時間乾燥し、540℃の温度で2時間焼成することによって内側コート層を形成した。なお、この乾燥条件及び焼成条件は以下の説明における「乾燥」及び「焼成」も同じである。

【0069】

外側コート層の形成

ジニトロジアミン白金の水溶液と硝酸ロジウムの水溶液とを、Pt担持量が0.5g/Lとなり、Rh担持量が0.006g/Lとなるように秤量して混合し、これをMFI型ゼオライト(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=80)と合わせて、スプレードライ法による噴霧乾固を行ない、さらに乾燥及び焼成を施すことによってP

t - R h / M F I 触媒粉を形成した。この触媒粉における P t 及び R h を合わせた量は、質量百分率で約 2. 5 % であった。

【 0 0 7 0 】

次いで、上記 P t - R h / M F I 触媒粉とアルミナバインダとを、触媒粉担持量が 2 0 g / L となり、バインダ担持量が 4 g / L となるように秤量して混合し、これにイオン交換水を添加することによってスラリーを調製した。このスラリーを内側コート層が形成されている担体にウォッシュコートし、乾燥及び焼成を行なうことによって外側コート層を形成した。

【 0 0 7 1 】

含浸工程

ジニトロジアミン白金硝酸塩水溶液と、酢酸ロジウム水溶液と、酢酸バリウム水溶液と、酢酸カリウム水溶液と、酢酸ストロンチウム水溶液と、酢酸マグネシウム水溶液とを、P t 担持量が 3 g / L、R h 担持量が 0. 1 g / L、B a 担持量が 3 0 g / L、K 担持量が 6 g / L、S r 担持量が 1 0 g / L 及び M g 担持量が 1 0 g / L となるように秤量し混合してなる混合溶液を調製した。

【 0 0 7 2 】

次いで、この混合溶液を担体の内側及び外側コート層に含浸させ、乾燥及び焼成を行なった。

【 0 0 7 3 】

得られた触媒の不純物量は 1 % 未満であった。この点は以下に述べる他の例の触媒も同じであった。

【 0 0 7 4 】

－例 2－

内側コート層に酸素吸蔵材として、C e - Z r - S r 複合酸化物（質量組成比は C e O<sub>2</sub> : Z r O<sub>2</sub> : S r O = 7 3. 3 : 2 5. 7 : 1）を用いた他は例 1 と同じ条件・方法によって例 2 に係る触媒を調製した。

【 0 0 7 5 】

－例 3－

内側コート層に酸素吸蔵材として、C e - P r 複合酸化物（質量組成比は C e

$O_2 : Pr_6O_{11} = 90 : 10$ ) を用いた他は例 1 と同じ条件・方法によって例 3 に係る触媒を調製した。

【0076】

－例 4－

内側コート層に酸素吸蔵材として、例 2 で用いた  $Ce-Zr-Sr$  複合酸化物と、例 3 で用いた  $Ce-Pr$  複合酸化物とを、質量比  $Ce-Zr-Sr : Ce-Pr = 1 : 5$  で混合したものをを用いた他は例 1 と同じ条件・方法によって例 4 に係る触媒を調製した。

【0077】

<評価方法>

－酸素放出性能－

例 1 ～ 4 の触媒に使用した各複合酸化物（酸素吸蔵材）について、 $900^{\circ}C$  で 24 時間の加熱処理を大気雰囲気において行なった。

【0078】

そして、各複合酸化物を  $O_2$  と  $He$  との混合ガス中で昇温し、その後に冷却する前処理を行なった後、 $CO$  と  $He$  との混合ガス中で昇温してゆき、各温度における  $CO_2$  量を計測した。 $CO_2$  量の増加分は複合酸化物から放出された酸素に起因するものであり、これを複合酸化物の酸素放出性能として指標化することができる。

【0079】

－リーン  $NO_x$  浄化率及びリッチ  $HC$  浄化率－

例 1 ～ 4 の各触媒について、評価試験 1 と同一の方法によりリーン  $NO_x$  浄化率及びリッチ  $HC$  浄化率を測定した。

【0080】

－熱処理前後における触媒の比表面積－

例 1 ～ 4 の触媒に使用した各複合酸化物（酸素吸蔵材）について、フレッシュのもの及び  $900^{\circ}C$  で 24 時間の加熱処理を大気雰囲気において行なったもののそれぞれについて比表面積を測定した。

【0081】

# <結果>

各複合酸化物についての温度と $\text{CO}_2$ 量との関係を図4に、各触媒についてのリーン $\text{NO}_x$ 浄化率及びリッチHC浄化率を図5に、各複合酸化物についてのフレッシュ及び熱処理後の比表面積を図6にそれぞれ示す。

## 【0082】

図4によれば、Ce-Zr複合酸化物（例1）は、350～550℃の広い範囲で $\text{CO}_2$ 量（酸素放出量）の高い領域を有しており、520～530℃に最大値を有している。Ce-Zr-Sr複合酸化物（例2）は、400～700℃の広い範囲で $\text{CO}_2$ 量の高い領域を有しており、480～490℃及び約600℃の2箇所に極大値を有している。Ce-Pr複合酸化物（例3）は、350～450℃の範囲で $\text{CO}_2$ 量の高い領域を有しており、約400℃に最大値があり、その値は他のいずれの最大値又は極大値よりも高い。Ce-Zr-Sr複合酸化物とCe-Pr複合酸化物との混合物（例4）は、350～450℃の範囲で $\text{CO}_2$ 量の高い領域を有しており、410～420℃に最大値を有している。これより、酸素放出性能について、Pr成分を有しないもの（例1，2）と、Pr成分を有するもの（例3，4）との2つに類別することができ、前者は相対的に高温域（450～600℃）での酸素放出性に優れ、後者は相対的に低温域（350～450℃）における酸素放出性に優れることが分かる。従って、排気ガスの通常温度域において、酸素放出性能は例3及び4が優れるといえる。

## 【0083】

図5によれば、例1、例2、例4、例3の順にリーン $\text{NO}_x$ 浄化率が高く、リッチHC浄化率もほぼ同傾向を示しており、これは、リーン $\text{NO}_x$ 浄化率とリッチHC浄化率とが比例関係にある、という評価試験1の結果を裏付けるものである。また、例3及び4が例1及び2よりも高いリーン $\text{NO}_x$ 浄化率及びリッチHC浄化率を示しており、これは図4に示す酸素放出性能と関係を有することが窺われる。さらに、例2と例4とを比較すると、複合酸化物としてCe-Pr複合酸化物を有する例4の方がリーン $\text{NO}_x$ 浄化率及びリッチHC浄化率が高く、複合酸化物の一部としてCe-Pr複合酸化物を用いてもその特性が発揮されるということが分かる。

## 【 0 0 8 4 】

図 6 によれば、フレッシュのものでは、Ce-Zr 複合酸化物（例 1）が他のもの（例 2～4）に比べて 2 倍以上の比表面積を有している。また、Ce-Zr-Sr 複合酸化物（例 2）、Ce-Pr 複合酸化物（例 3）及び Ce-Zr-Sr 複合酸化物と Ce-Pr 複合酸化物との混合物（例 4）はほぼ同等の比表面積を有している。熱処理後のものでは、Ce-Zr 複合酸化物（例 1）がフレッシュのものに比べて大きく低下しているものの最も高い比表面積を有している。また、Ce-Zr-Sr 複合酸化物（例 2）、Ce-Zr-Sr 複合酸化物と Ce-Pr 複合酸化物との混合物（例 4）、Ce-Pr 複合酸化物（例 3）の順に比表面積が小さくなっている。これより、比表面積の大きさ、すなわち、酸素吸蔵材としての複合酸化物の耐熱性の良否は、例 3 が熱処理された後においても高いリーン NO<sub>x</sub> 浄化率を呈する理由にはならないことが分かる。

## 【 0 0 8 5 】

以上の結果を基にして考察してみると、空燃比リッチの模擬排気ガス（ガス組成 B）が流れているときには、酸素吸蔵材である複合酸化物に吸蔵されていた酸素が活性化された活性酸素として放出される、この活性酸素によって HC が部分酸化されて不安定な状態となって活性化される、この部分酸化された HC が NO<sub>x</sub> 吸収材から放出される NO<sub>x</sub> と酸化還元反応を起こし、NO<sub>x</sub> 吸収材に吸収されていた NO<sub>x</sub> が消費されて NO<sub>x</sub> 吸収材の再生が図られる、そして、空燃比リーンの模擬排気ガス（ガス組成 A）が流れるようになると、NO<sub>x</sub> 吸収材が新たに NO<sub>x</sub> を吸収して浄化する、というメカニズムが考えられる。そして、例 1 と例 3 とを比較して考えてみると、図 5 に示すように、触媒温度 350℃ においては、例 1 よりも例 3 の方が複合酸化物（酸素吸蔵材）の活性酸素の放出性能が高く、図 7（a）及び（b）に矢印の太さで示すように、例 3 の方が上記メカニズムに基づく NO<sub>x</sub> の還元浄化が活発であり、NO<sub>x</sub> 吸収材（Ba）の NO<sub>x</sub> 吸収能力の再生が優れるため、リーン NO<sub>x</sub> 浄化率も例 1 より例 3 の方が高い結果になっているものと推測される。尚、図 7 中の BaCO<sub>3</sub> は、Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> から NO<sub>2</sub> が放出され、それが CO<sub>2</sub> に置換されて形成されたもので、-HC は部分酸化された HC である。



【 0 0 8 6 】

( 評価試験 3 )

C e - P r 複合酸化物の量がリーン N O x 浄化率に及ぼす影響を評価した。

【 0 0 8 7 】

< 供試触媒 >

－ 例 5 －

以下の方法により例 5 に係る触媒を調製した。

【 0 0 8 8 】

内側コート層の形成

$\gamma$ -アルミナと酸素吸蔵材としての C e - Z r 複合酸化物 ( 質量組成比は C e O<sub>2</sub> : Z r O<sub>2</sub> = 7 4 : 2 6 ) とアルミナバインダとを、 $\gamma$ -アルミナ担持量が 1 5 0 g / L 、複合酸化物担持量が 1 5 0 g / L 及びアルミナバインダ担持量が 3 0 g / L となるように秤量して混合し、これにイオン交換水を添加することによってスラリーを調製した。このスラリーにコージェライト製モノリス担体を浸漬して引き上げ、余分なスラリーを吹き飛ばす、という方法により、担体にスラリーをウォッシュコートした。次いで、これの乾燥及び焼成を行なうことによって内側コート層を形成した。

【 0 0 8 9 】

外側コート層の形成

ジニトロジアミン白金の水溶液と硝酸ロジウムの水溶液とを、P t 担持量が 0 . 5 g / L となり、R h 担持量が 0 . 0 0 6 g / L となるように秤量して混合し、これを M F I 型ゼオライト ( S i O<sub>2</sub> / A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> = 8 0 ) と合わせて、スプレードライ法による噴霧乾固を行ない、さらに乾燥及び焼成を施すことによって P t - R h / M F I 触媒粉を形成した。この触媒粉における P t 及び R h を合わせた量は、質量百分率で約 2 . 5 % であった。

【 0 0 9 0 】

次いで、この P t - R h / M F I 触媒粉とアルミナバインダとを、触媒粉担持量が 2 0 g / L となり、バインダ担持量が 4 g / L となるように秤量して混合し、これにイオン交換水を添加することによってスラリーを調製した。このスラリー

ーを内側コート層が形成されている担体にウォッシュコートし、これの乾燥及び焼成を行なうことによって外側コート層を形成した。

【0091】

含浸工程

ジニトロジアミン白金硝酸塩水溶液と、酢酸ロジウム水溶液と、酢酸バリウム水溶液とを、Pt担持量が6 g/L、Rh担持量が0.1 g/L及びBa担持量が30 g/Lとなるように秤量し混合してなる混合溶液を調製した。

【0092】

次いで、この混合溶液を担体の内側及び外側コート層に含浸させて、乾燥及び焼成を行なった。

【0093】

得られた触媒の不純物量は1%未満であった。この点は以下に述べる他の例の触媒も同じであった。

【0094】

－例6－

内側コート層に酸素吸蔵材として、例5で用いたCe-Zr複合酸化物とCe-Pr複合酸化物（質量組成比は $\text{CeO}_2 : \text{Pr}_6\text{O}_{11} = 90 : 10$ ）とを、質量比Ce-Zr : Ce-Pr = 142.5 : 7.5の割合で混合したものを用いた他は例5と同じ条件・方法によって例6に係る触媒を調製した。

【0095】

－例7－

内側コート層に酸素吸蔵材として、Ce-Zr複合酸化物とCe-Pr複合酸化物とを、質量比Ce-Zr : Ce-Pr = 135 : 15の割合で混合したものを用いた他は例6と同じ条件・方法によって例7に係る触媒を調製した。

【0096】

－例8－

内側コート層に酸素吸蔵材として、Ce-Zr複合酸化物とCe-Pr複合酸化物とを、質量比Ce-Zr : Ce-Pr = 120 : 30の割合で混合したものを用いた他は例6と同じ条件・方法によって例8に係る触媒を調製した。

【 0 0 9 7 】

－ 例 9 －

内側コート層に酸素吸蔵材として、 $\text{Ce}-\text{Zr}$  複合酸化物と  $\text{Ce}-\text{Pr}$  複合酸化物とを、質量比  $\text{Ce}-\text{Zr} : \text{Ce}-\text{Pr} = 97.5 : 52.5$  の割合で混合したものをを用いた他は例 6 と同じ条件・方法によって例 9 に係る触媒を調製した。

【 0 0 9 8 】

－ 例 1 0 －

内側コート層に酸素吸蔵材として、 $\text{Ce}-\text{Zr}$  複合酸化物と  $\text{Ce}-\text{Pr}$  複合酸化物とを、質量比  $\text{Ce}-\text{Zr} : \text{Ce}-\text{Pr} = 75 : 75$  の割合で混合したものをを用いた他は例 6 と同じ条件・方法によって例 1 0 に係る触媒を調製した。

【 0 0 9 9 】

－ 例 1 1 －

内側コート層に酸素吸蔵材として、 $\text{Ce}-\text{Pr}$  複合酸化物（質量組成比は  $\text{CeO}_2 : \text{Pr}_6\text{O}_{11} = 90 : 10$ ）を用いた他は例 5 と同じ条件・方法によって例 1 1 に係る触媒を調製した。

【 0 1 0 0 】

&lt; 評価方法 &gt;

例 5 ～ 1 1 の各触媒について、評価試験 1 と同一の方法によりリーン  $\text{NO}_x$  浄化率を測定した。但し、本評価試験 3 では、リーンへの切り換え時点から 1 3 0 秒間のリーン  $\text{NO}_x$  浄化率についても測定した。

【 0 1 0 1 】

&lt; 結果 &gt;

各例の触媒について、リーン切り換え後 6 0 秒間のリーン  $\text{NO}_x$  浄化率を図 8 に、リーン切り換え後 1 3 0 秒間のリーン  $\text{NO}_x$  浄化率を図 9 にそれぞれ示す。

【 0 1 0 2 】

図 8 及び 9 によれば、酸素吸蔵材を  $\text{Ce}-\text{Zr}$  複合酸化物のみで構成した例 5 に比べて、 $\text{Ce}-\text{Pr}$  複合酸化物を混合した例 6 ～ 1 0 及び  $\text{Ce}-\text{Pr}$  複合酸化物のみで構成した例 1 1 の方がリーン  $\text{NO}_x$  浄化率が高くなっている。これは、複合酸化物の一部として  $\text{Ce}-\text{Pr}$  複合酸化物を用いてもリーン  $\text{NO}_x$  浄化率の

向上を図ることができる、という評価試験2における例2と例4との結果を裏付けるものである。

#### 【0103】

また、図8によれば、Ce-Pr複合酸化物を担体1L当たり15g以上含むようにした例7～11では、85%以上の高いリーンNO<sub>x</sub>浄化率を示している。図9によれば、リーンNO<sub>x</sub>浄化率は、図8と比較すると全般的に低下しているものの、例5及び6に比べて例7～11の方が高くなっている。従って、より高いリーンNO<sub>x</sub>浄化率を得るためには、Ce-Pr複合酸化物を担体1L当たり15g以上含むようにすればよいということが分かる。

#### 【0104】

##### [NO吸収メカニズムについての検討]

酸素吸蔵材としてのCe-Pr複合酸化物がリーンNO<sub>x</sub>浄化率に及ぼす影響についてNO吸収メカニズムの面から検討した。すなわち、Ce-Pr複合酸化物が、先に説明したNO吸収メカニズム①（逐次反応）及びメカニズム②（反応中間体のスピルオーバー）にどのように働いているかを検討した。

#### 【0105】

##### （評価試験4）

酸素吸蔵材としてCe-Pr複合酸化物を用いた触媒と、Ce-Zr複合酸化物を用いた触媒とについて、リーンNO<sub>x</sub>浄化率及びNO→NO<sub>2</sub>転化率を比較した。

#### 【0106】

##### <供試触媒>

##### －Ce-Pr触媒の調製－

##### コート層の形成

γ-アルミナと酸素吸蔵材としてのCe-Pr複合酸化物（質量組成比はCeO<sub>2</sub>:Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>=90:10）とアルミナバインダとを、γ-アルミナ担持量が150g/L、複合酸化物担持量が150g/L及びアルミナバインダ担持量が30g/Lとなるように秤量して混合し、これにイオン交換水を添加することによってスラリーを調製した。このスラリーにコージェライト製モノリス担体を浸

漬して引き上げ、余分なスラリーを吹き飛ばす、という方法により、担体にスラリーをウォッシュコートした。次いで、これの乾燥及び焼成を行なうことによって内側コート層を形成した。

## 【0107】

## 含浸工程

ジニトロジアミン白金硝酸塩水溶液と、酢酸ロジウム水溶液と、酢酸バリウム水溶液とを、Pt 担持量が  $6 \text{ g/L}$ 、Rh 担持量が  $0.1 \text{ g/L}$ 、Ba 担持量が  $30 \text{ g/L}$ 、K 担持量が  $6 \text{ g/L}$ 、Sr 担持量が  $10 \text{ g/L}$ 、Mg 担持量が  $10 \text{ g/L}$  となるように秤量し混合してなる混合溶液を調製した。この混合溶液を担体の上記コート層に含浸させ、これに乾燥及び焼成を施して、Ce-Pr 触媒①を得た。

## 【0108】

また、NO<sub>x</sub>吸収材 (Ba, K, Sr, Mg) を担持させない他は上記 Ce-Pr 触媒①と同じ構成の Ce-Pr 触媒②を調製した。

## 【0109】

## -Ce-Zr 触媒の調製-

酸素吸蔵材として Ce-Zr 複合酸化物 (質量組成比は  $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 = 74 : 26$ ) を用いる他は上記 Ce-Pr 触媒①、②と同じ条件・方法によって NO<sub>x</sub> 吸収材を有する Ce-Zr 触媒①と、NO<sub>x</sub> 吸収材を含まない Ce-Zr 触媒②を調製した。

## 【0110】

## &lt;評価方法&gt;

上記 Ce-Pr 触媒①及び Ce-Zr 触媒①について、評価試験 1 と同一の方法によりリーン NO<sub>x</sub> 浄化率を測定した。また、上記 Ce-Pr 触媒②及び Ce-Zr 触媒②について、900℃で24時間の加熱処理を大気雰囲気において行なった後、固定床流通式反応評価装置に取り付け、NOガスを流して、NO<sub>2</sub> への転化率を測定した。触媒温度及び模擬排気ガス温度は 350℃、空間速度 SV は  $25000 \text{ h}^{-1}$  とした。

## 【0111】

## &lt;結果&gt;

結果を図 1 0 に示す。同図において、「C e - P r」は C e - P r 触媒①及び②を表し、「C e - Z r」は C e - Z r 触媒①及び②を表す。同図によれば、リーン N O x 浄化率は、酸素吸蔵材として C e - P r 複合酸化物を用いた触媒の方が C e - Z r 複合酸化物を用いた触媒よりも高いにも拘わらず、N O → N O<sub>2</sub> 転化率は、逆に C e - P r 複合酸化物を用いた触媒の方が C e - Z r 複合酸化物を用いた触媒よりも低くなっている。

## 【 0 1 1 2 】

これから、酸素吸蔵材として C e - P r 複合酸化物を用いた場合にリーン N O x 浄化率が高くなるのは① - 1 式の N O → N O<sub>2</sub> 転化反応が進み易くなるためではないことがわかる。従って、C e - P r 複合酸化物を用いた触媒については、N O 吸収メカニズムとして、上記①（逐次反応）だけでなく、それ以外のメカニズム、すなわち、メカニズム②（反応中間体のスピルオーバー）を考えなければならない。

## 【 0 1 1 3 】

## （評価試験 5）

酸素吸蔵材として C e - P r 複合酸化物を用いた C e - P r 触媒①と、C e - Z r 複合酸化物を用いた C e - Z r 触媒①とについて、9 0 0 ℃で 2 4 時間の加熱処理を大気雰囲気において行なった後、固定床流通式反応評価装置に取り付けて N O<sub>2</sub> ガスを流し、N O<sub>2</sub> 浄化率（N O<sub>2</sub> 吸収率）を測定した。触媒温度及び模擬排気ガス温度は 3 5 0 ℃、空間速度 S V は 2 5 0 0 0 h<sup>-1</sup>とした。

## 【 0 1 1 4 】

結果を評価試験 4 のリーン N O x 浄化率測定結果と共に図 1 1 に示す。同図において、「C e - P r」は C e - P r 触媒①を表し、「C e - Z r」は C e - Z r 触媒①を表す。この点は、図 1 3 及び図 1 6 も同じである。

## 【 0 1 1 5 】

図 1 1 によれば、N O<sub>2</sub> 浄化率は、C e - P r 複合酸化物を用いた触媒の方が C e - Z r 複合酸化物を用いた触媒よりも低くなっている。これから、酸素吸蔵材として C e - P r 複合酸化物を用いた場合にリーン N O x 浄化率が高くなるの

は①-2式の $\text{NO}_2$  吸収反応が進み易くなるためではないことがわかる。従って、 $\text{NO}_2$  浄化率の結果からも、Ce-P r 複合酸化物を用いた触媒については、 $\text{NO}$ 吸収メカニズムとして、上記①（逐次反応）だけでなく、それ以外のメカニズム、すなわち、メカニズム②（反応中間体のスピルオーバー）を考えなければならないことがわかる。

## 【0116】

## （評価試験6）

$\text{NO}$ と $\text{NO}_2$  との存在比率が温度によってどのような影響を受けるか調べた。すなわち、 $\text{NO}_2$  (100%) ガスを評価装置に導入し、触媒の無い条件で、単にガス流路の温度を250℃、350℃、450℃のそれぞれに設定し、これら各温度に曝された当該ガスについてその $\text{NO}_2$  濃度と $\text{NO}$ 濃度とを測定し、 $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}_2 + \text{NO}$ ) 濃度に対する $\text{NO}$ 濃度の比を求めた。

## 【0117】

結果は図12に示す通りである。低温側では $\text{NO}_2$  の存在比率が高いが、温度が高くなると、特に350℃を越えると、 $\text{NO}$ の存在比率の方が高くなっている。これから、高温側ではメカニズム①による $\text{NO}_x$ 吸収を生じ難くなること、換言すればメカニズム②による $\text{NO}_x$ 吸収に有利になることがわかる。

## 【0118】

## （評価試験7）

酸素吸蔵材としてCe-P r 複合酸化物を用いたCe-P r 触媒①と、Ce-Z r 複合酸化物を用いたCe-Z r 触媒①とについて、評価試験1と同じ方法により、温度のみを種々変えてリーン $\text{NO}_x$ 浄化率を測定した。

## 【0119】

結果は図13に示されている。同図によれば、300℃を越える高温側ではCe-P r 複合酸化物を用いたCe-P r 触媒①の方がCe-Z r 複合酸化物を用いたCe-Z r 触媒①よりも $\text{NO}_x$ 浄化率が高くなっている。

## 【0120】

上記評価試験4～7の結果は、Ce-P r 複合酸化物を用いたCe-P r 触媒①では、 $\text{NO}$ の吸収にメカニズム①も関与しているとは考えられるが、それ以外

の吸収メカニズム（メカニズム②）も関与していることを示唆している。

#### 【0121】

（評価試験 8）

NO 吸収メカニズム②では、反応中間体  $\text{NO}_2^{\delta-}$  の NO<sub>x</sub> 吸収材へのスピルオーバー性が問題になる。そこで、酸素吸蔵材としての Ce-P r 複合酸化物と Ce-Z r 複合酸化物とが NO<sub>x</sub> 吸収材としての Ba（炭酸バリウムの構成原子である Ba）のイオン化ポテンシャルに及ぼす影響を調べた。

#### 【0122】

すなわち、Ce-P r 複合酸化物に  $\text{BaCO}_3$  を担持させた Ba/Ce-P r と、Ce-Z r 複合酸化物に  $\text{BaCO}_3$  を担持させた Ba/Ce-Z r とを準備し、各々の Ba 原子のイオン化ポテンシャルを XPS（X線光電子分光法）で調べた。使用した機器は PHI 社の ESCA5600Ci である。結果については、 $\text{BaCO}_3$  単独の場合の Ba 原子のイオン化ポテンシャルを基準値 0 eV として、図 14 に示す。

#### 【0123】

同図によれば、Ba/Ce-Z r では強度のピーク値が基準値に略一致しているが、Ba/Ce-P r ではピーク値が +0.2 eV だけ「陽性+」の側にずれている。つまり、Ce-P r 複合酸化物に  $\text{BaCO}_3$  を担持させた場合は、Ba 原子のイオン化ポテンシャルが高くなっている。これは、Ba 原子が正に荷電する割合が高くなっていることを意味する。

#### 【0124】

従って、図 15 に矢符の太さでスピルオーバーのし易さを示すように、Ba/Ce-P r（同図（A））では、Ba/Ce-P r（同図（B））よりも、Ba の正電荷が高くなっている分、反応中間体  $\text{NO}_2^{\delta-}$  が貴金属（PM）上より NO<sub>x</sub> 吸収材である Ba にスピルオーバーし易い、すなわち、酸素吸蔵材として Ce-P r 複合酸化物を用いた場合は、メカニズム②による NO の吸収を生じ易くなる、ということができる。

#### 【0125】

（評価試験 9）



さらに、酸素吸蔵材としてCe-P r 複合酸化物を用いたCe-P r 触媒②及びCe-Z r 複合酸化物を用いたCe-Z r 触媒②の各々について、NO吸収容量の温度特性を調べた。図16に結果を示す。同図によれば、350～450℃では、前者の酸素吸蔵材としてCe-P r 複合酸化物を用いたCe-P r 触媒②の方が後者よりもNO吸収容量が大きい。従って、この結果も、酸素吸蔵材としてCe-P r 複合酸化物を用いた場合は、メカニズム①によるNO吸収だけでなく、メカニズム②によるNO吸収が強く働いていることを裏付けている。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施形態に係る触媒Cの層構造を示す断面図である。

【図2】

本発明の実施形態に係る触媒Cが用いられるエンジンの排気ガス浄化装置を示すブロック図である。

【図3】

評価試験1におけるリーンNO<sub>x</sub>浄化率とリッチHC浄化率との関係を示すグラフ図である。

【図4】

評価試験2における各複合酸化物の温度とCO<sub>2</sub>量との関係を示すグラフ図である。

【図5】

評価試験2における例1～4に係る触媒のリーンNO<sub>x</sub>浄化率及びリッチHC浄化率を示すグラフ図である。

【図6】

評価試験2における各複合酸化物のフレッシュのもの及び熱処理後のものの比表面積を示すグラフ図である。

【図7】

空燃比リッチの模擬排気ガスが流れている状態における触媒表面での酸化還元反応の状態を示す説明図である。

【図8】

評価試験 3 における例 5 ～ 1 1 に係る触媒のリーンに切り換え後 6 0 秒間のリーン  $\text{NO}_x$  浄化率を示すグラフ図である。

【図 9】

評価試験 3 における例 5 ～ 1 1 に係る触媒のリーンに切り換え後 1 3 0 秒間のリーン  $\text{NO}_x$  浄化率を示すグラフ図である。

【図 1 0】

酸素吸蔵材として  $\text{Ce}-\text{Pr}$  複合酸化物を用いた触媒と、 $\text{Ce}-\text{Zr}$  複合酸化物を用いた触媒の、リーン  $\text{NO}_x$  浄化率及び  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$  転化率（評価試験 4 の結果）を示すグラフ図。

【図 1 1】

酸素吸蔵材として  $\text{Ce}-\text{Pr}$  複合酸化物を用いた触媒と、 $\text{Ce}-\text{Zr}$  複合酸化物を用いた触媒の、リーン  $\text{NO}_x$  浄化率及び  $\text{NO}_2$  浄化率（評価試験 5 の結果）を示すグラフ図。

【図 1 2】

$\text{NO}$  と  $\text{NO}_2$  の存在比率の温度特性を（評価試験 6 の結果）示すグラフ図。

【図 1 3】

酸素吸蔵材として  $\text{Ce}-\text{Pr}$  複合酸化物を用いた触媒と、 $\text{Ce}-\text{Zr}$  複合酸化物を用いた触媒の、リーン  $\text{NO}_x$  浄化率の温度特性（評価試験 7 の結果）を示すグラフ図。

【図 1 4】

$\text{Ce}-\text{Pr}$  複合酸化物に  $\text{BaCO}_3$  を担持させた  $\text{Ba}/\text{Ce}-\text{Pr}$  と、 $\text{Ce}-\text{Zr}$  複合酸化物に  $\text{BaCO}_3$  を担持させた  $\text{Ba}/\text{Ce}-\text{Zr}$  の、 $\text{Ba}$  原子のイオン化ポテンシャルを比較した（評価試験 8 の結果を示す）グラフ図。

【図 1 5】

酸素吸蔵材として  $\text{Ce}-\text{Pr}$  複合酸化物を用いた触媒（同図（A））と、 $\text{Ce}-\text{Zr}$  複合酸化物を用いた触媒（同図（B））の、メカニズム②による  $\text{NO}_x$  吸収モデルを示す図。

【図 1 6】

酸素吸蔵材として  $\text{Ce}-\text{Pr}$  複合酸化物を用いた触媒と  $\text{Ce}-\text{Zr}$  複合酸化物

を用いた触媒とのNO吸収容量の温度特性（評価試験9の結果）を示すグラフ図

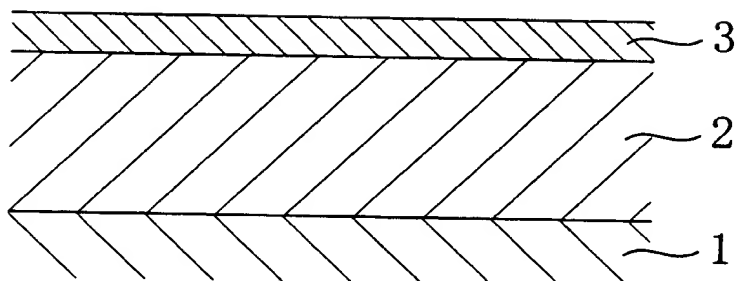
。

【符号の説明】

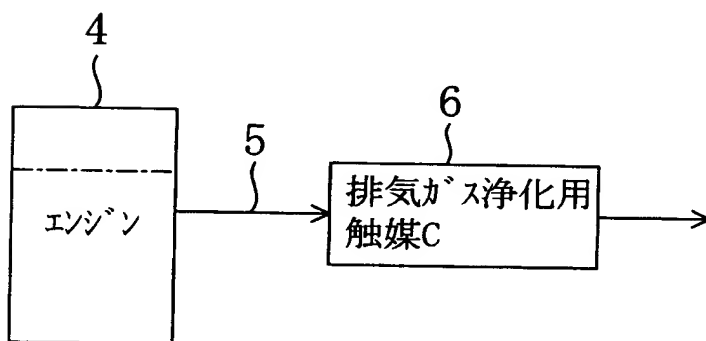
- 1 担体
- 2 内側触媒層
- 3 外側触媒層
- 4 エンジン
- 5 排気通路
- 6 触媒C

【書類名】 図面

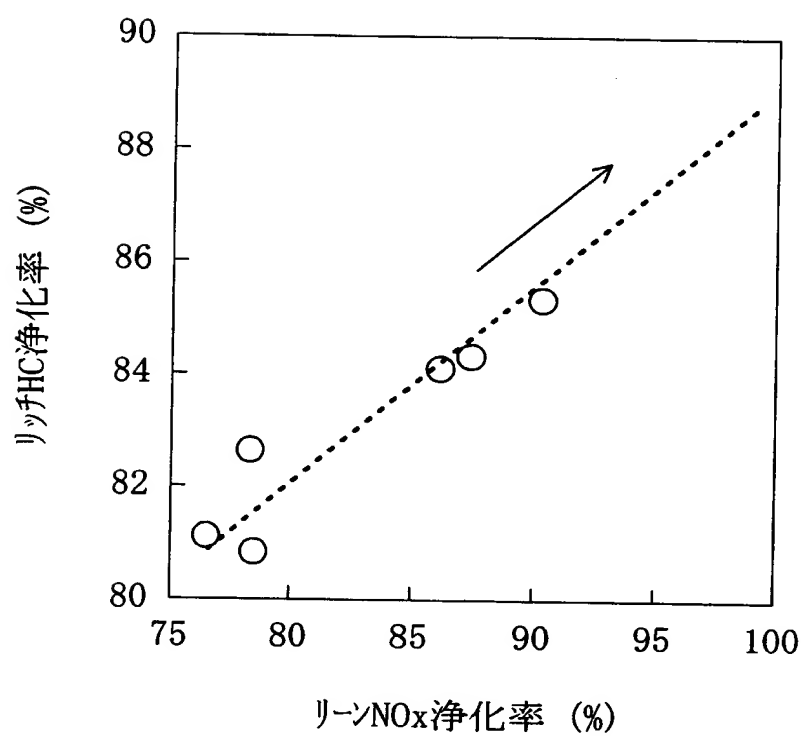
【図 1】



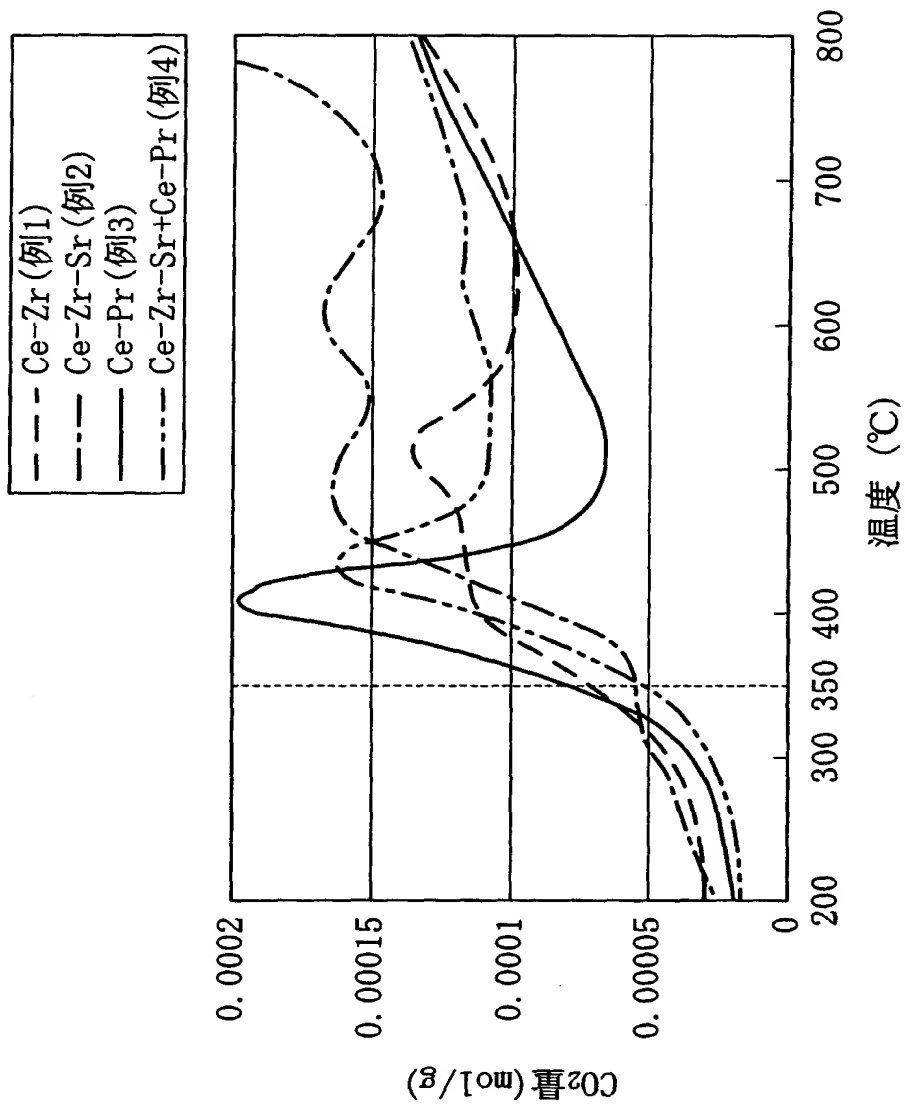
【図 2】



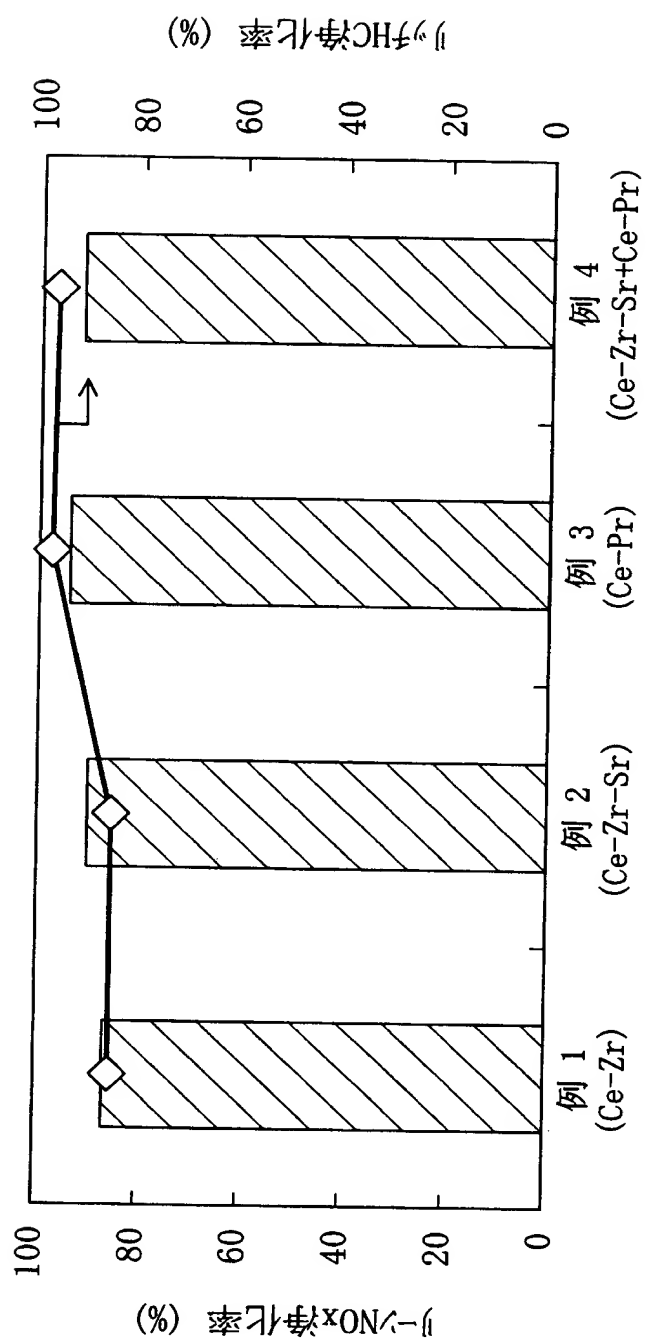
【図 3】



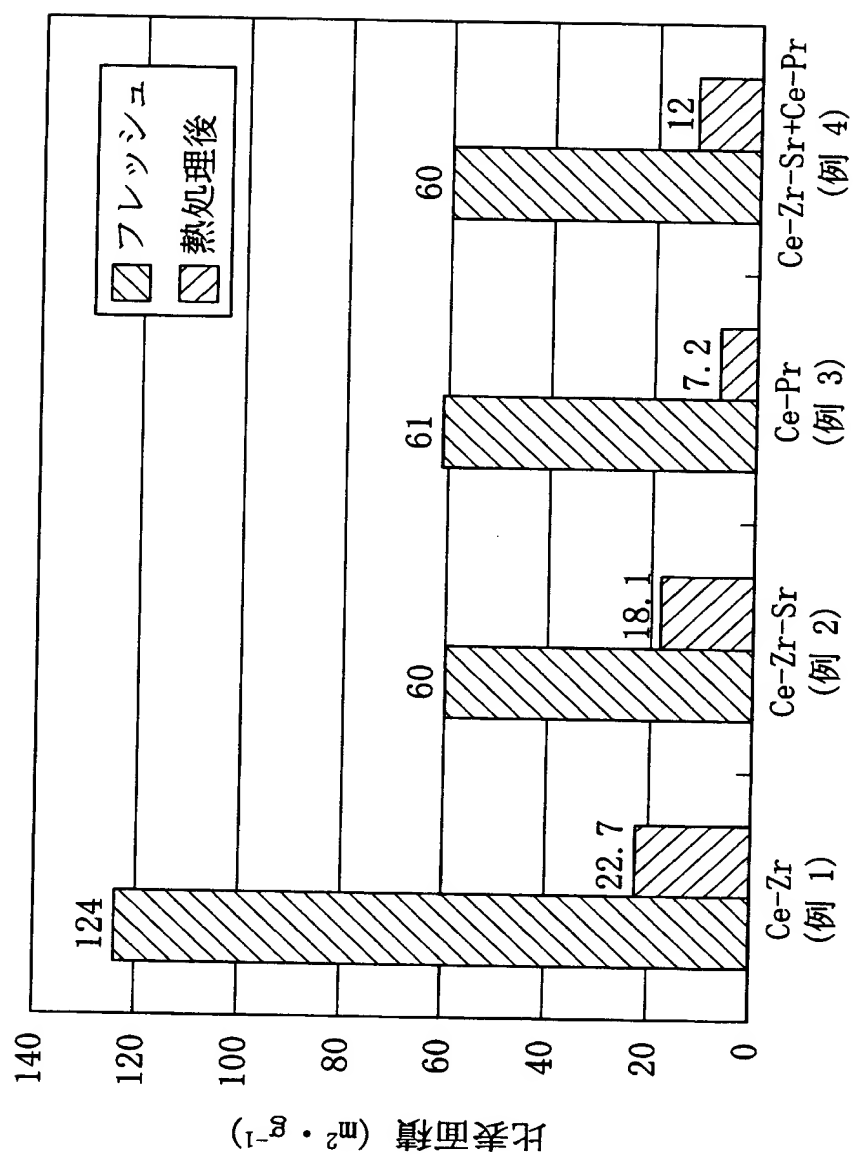
【図 4】



【図 5】

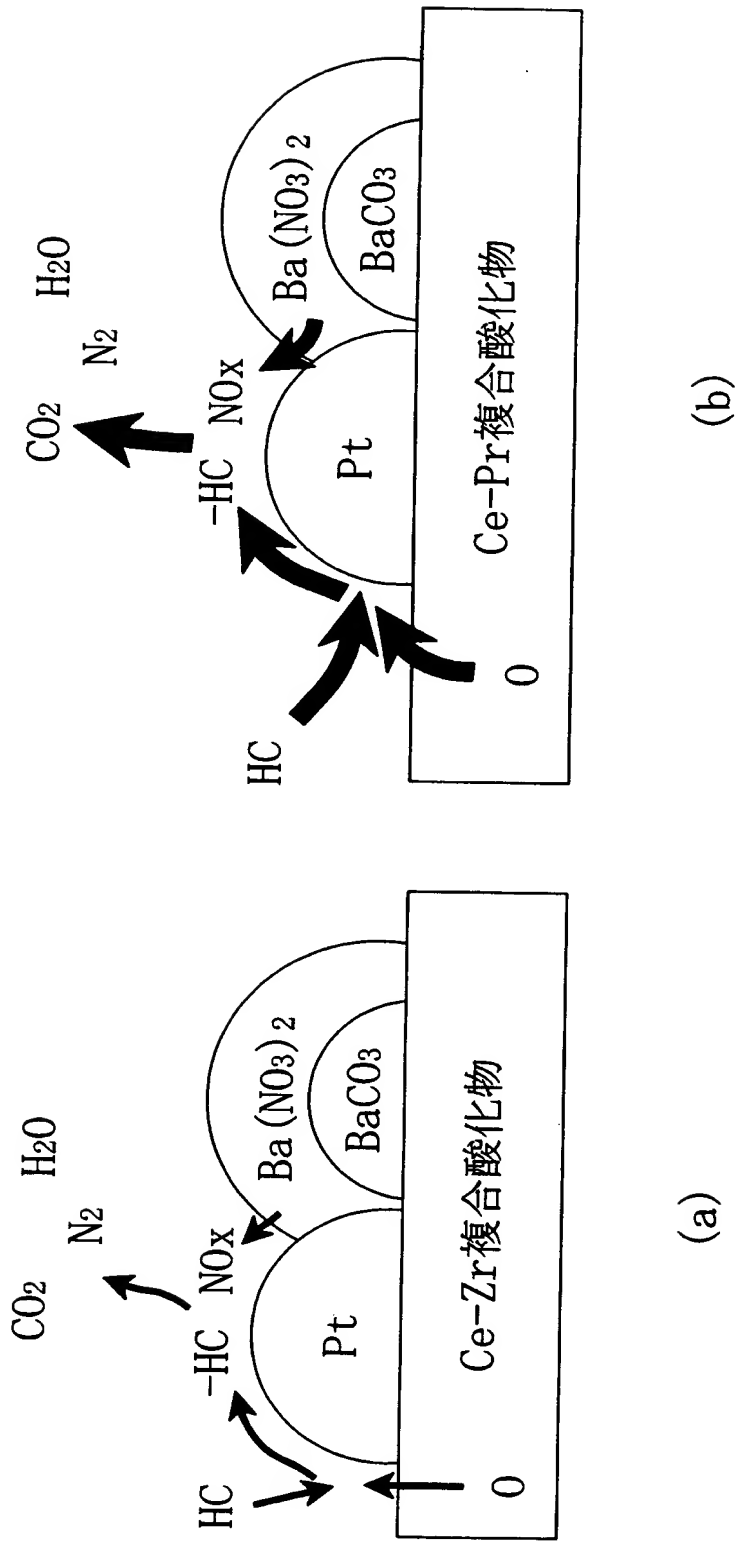


【図 6】

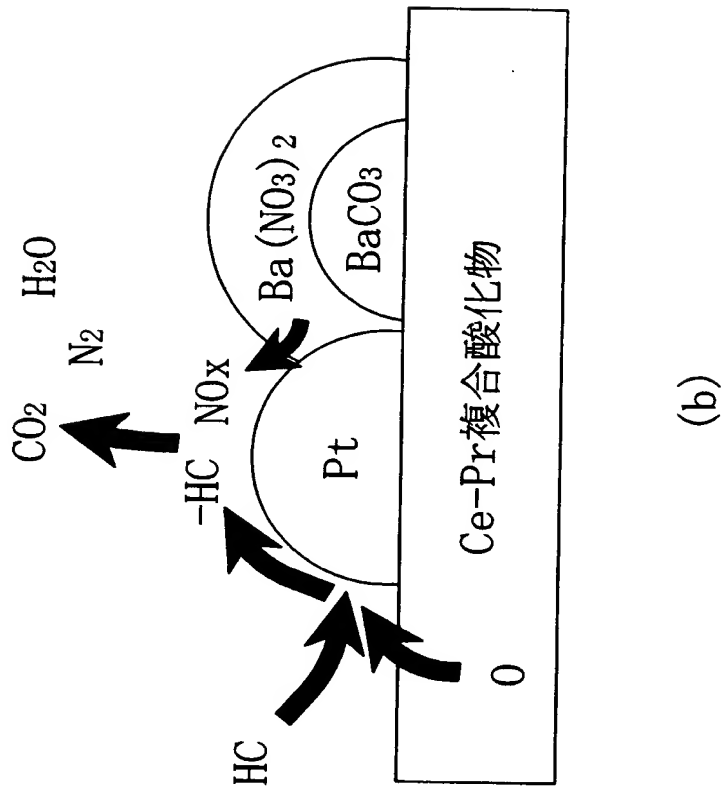




【図 7】

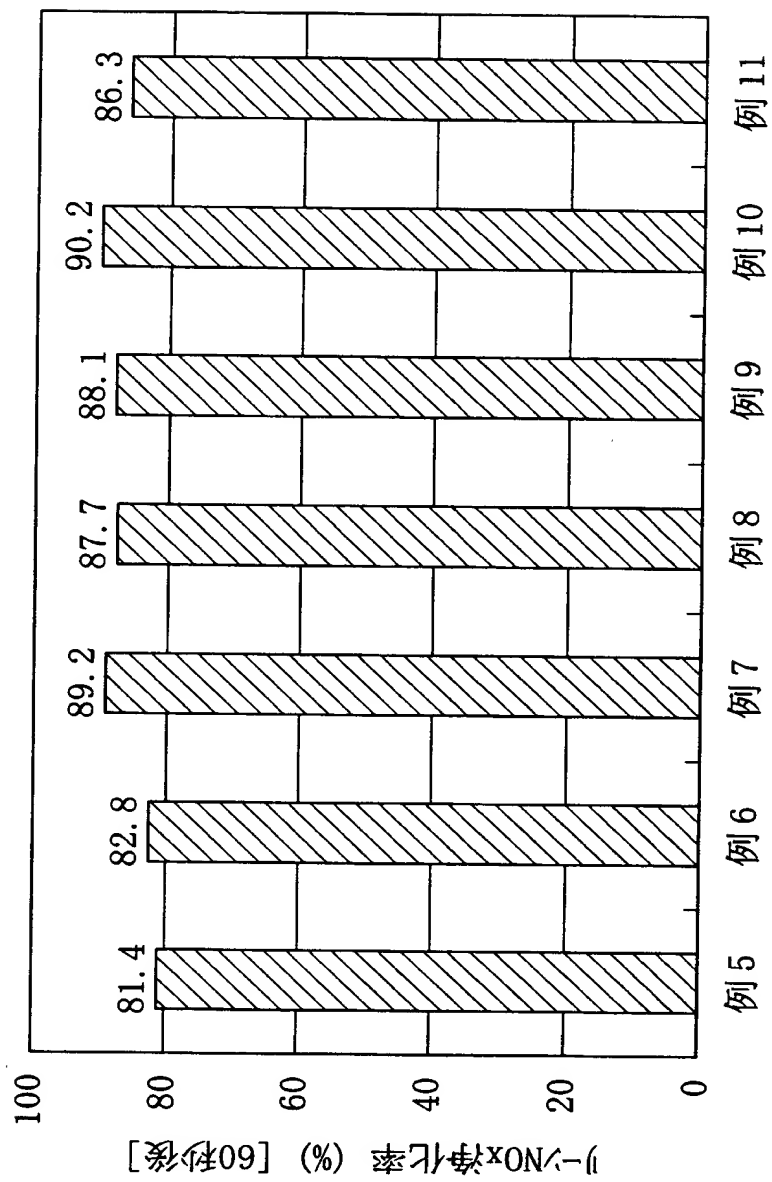


(a)

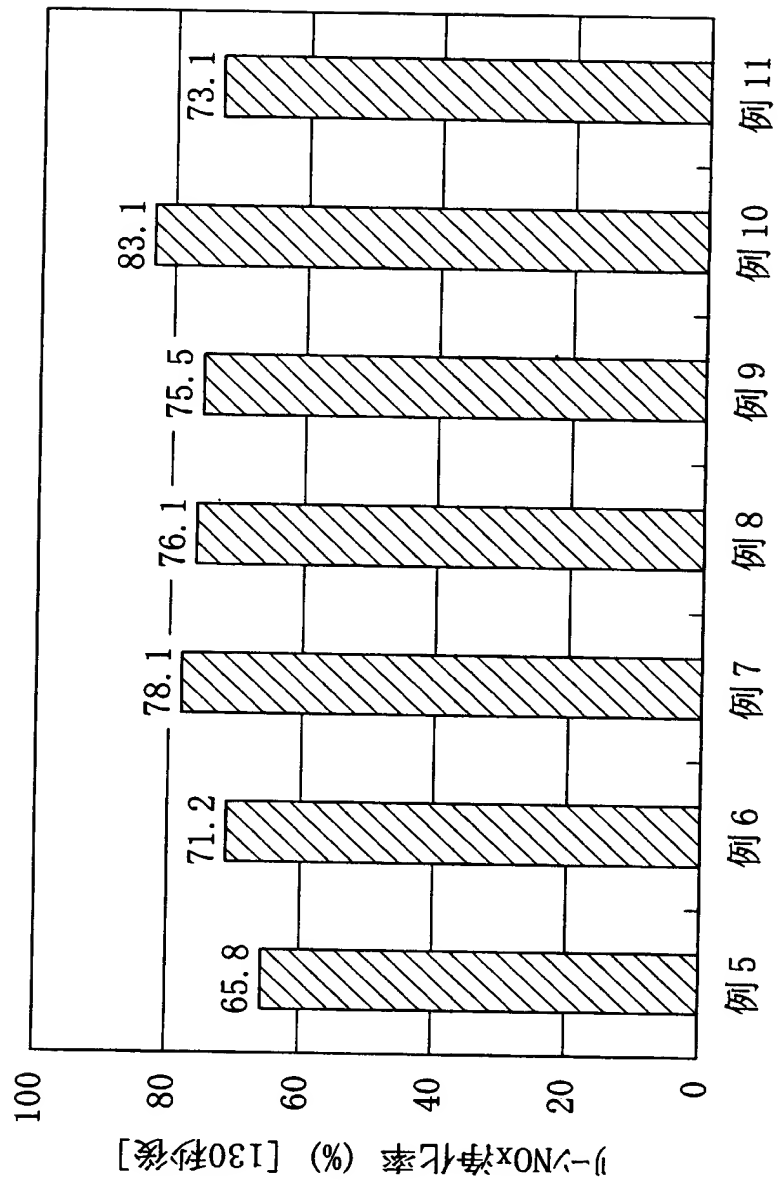


(b)

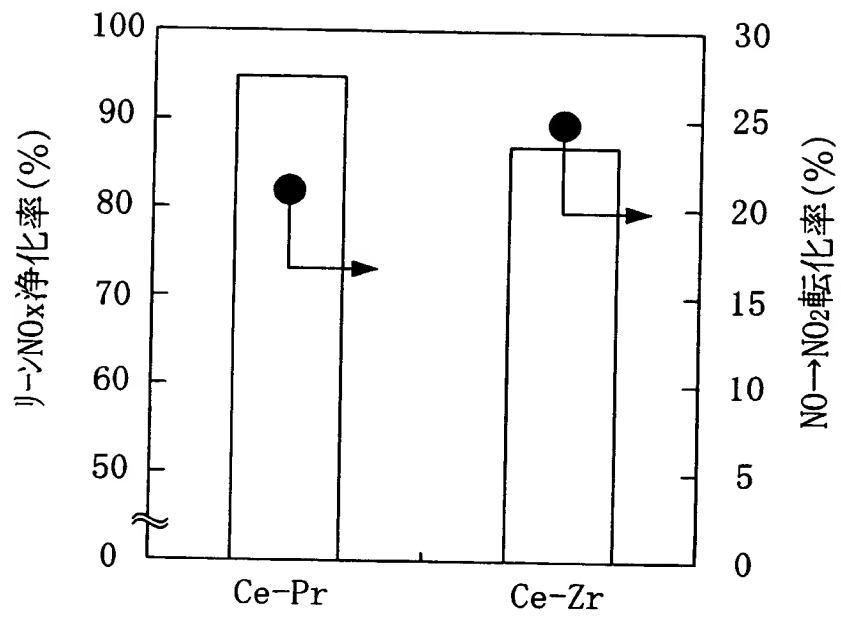
【図 8】



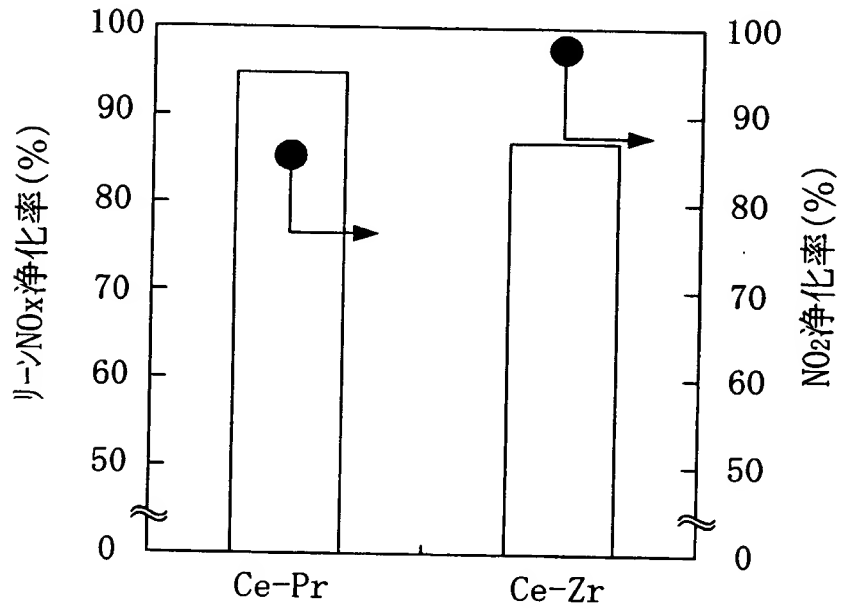
【図 9】



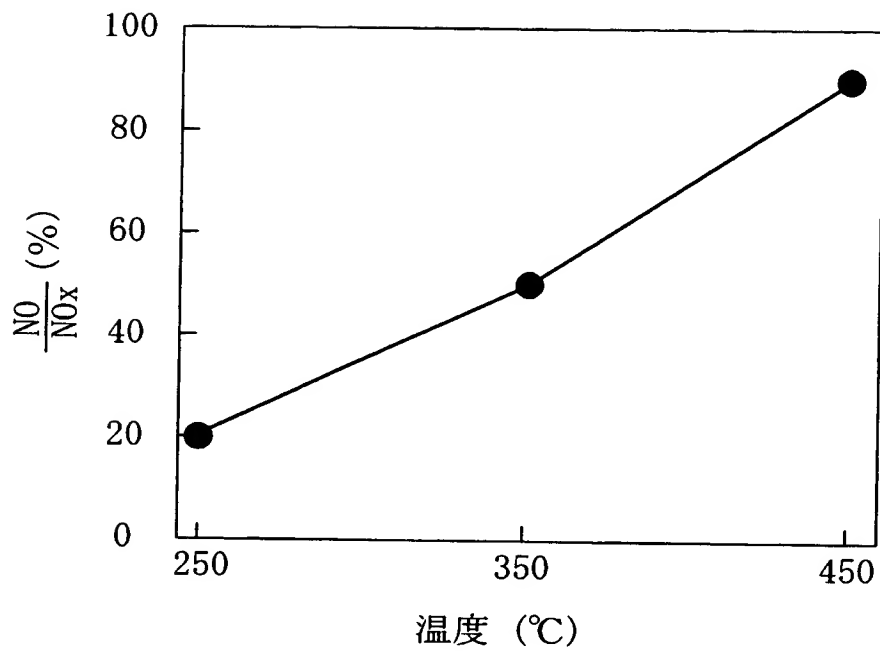
【図 1 0】



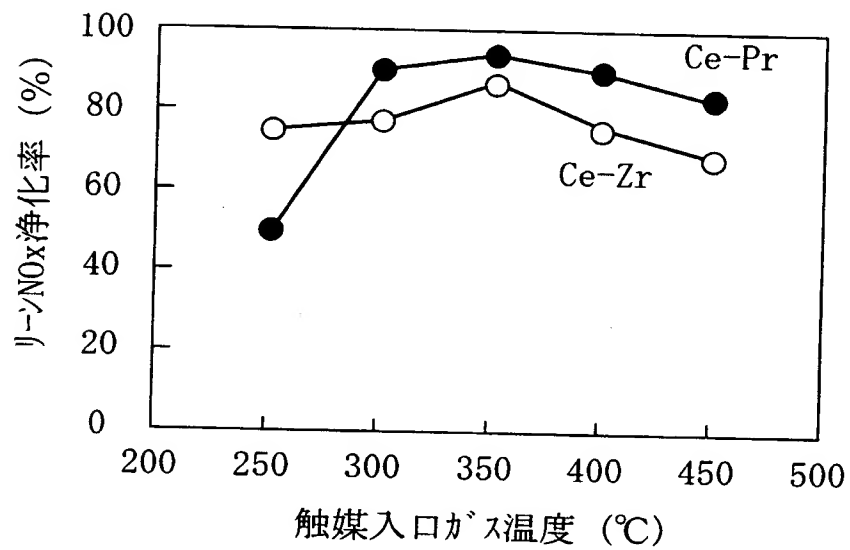
【図 1 1】



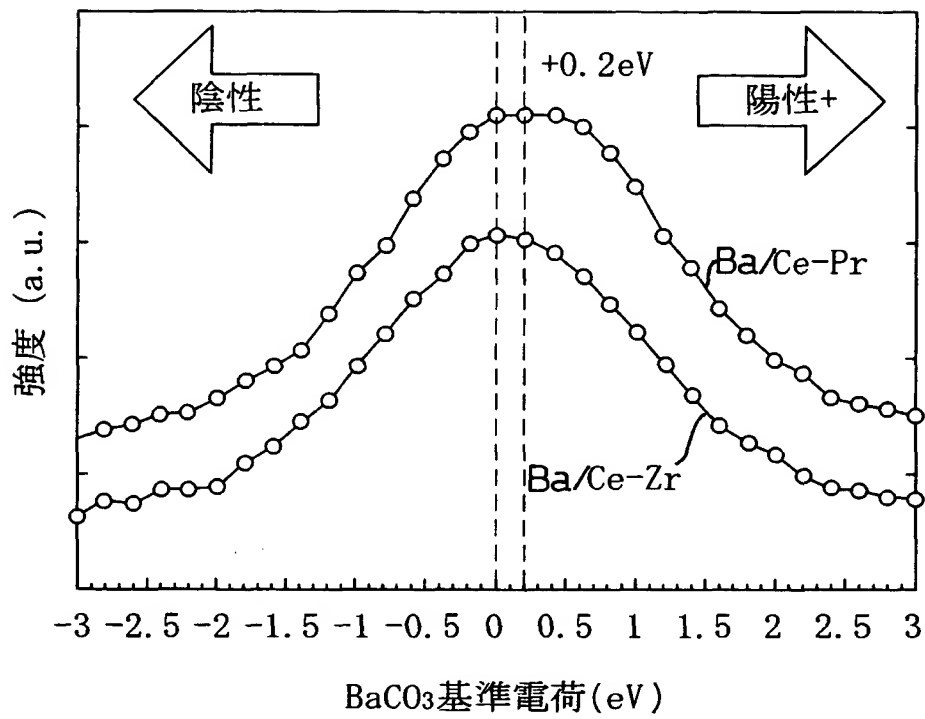
【図 1 2】



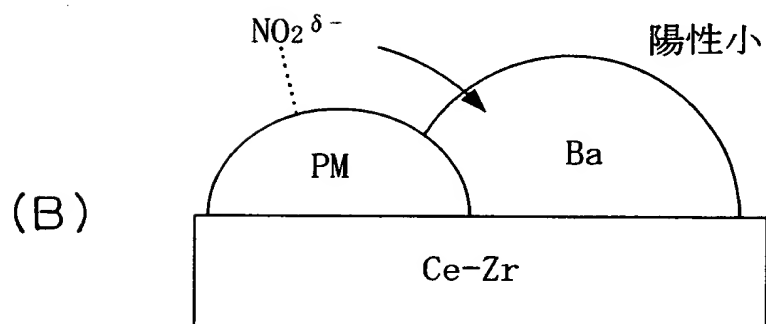
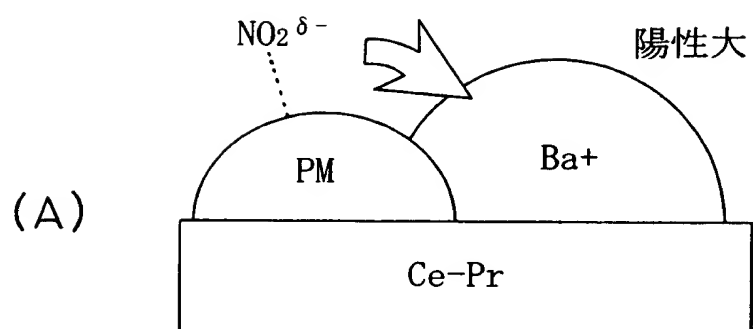
【図 1 3】



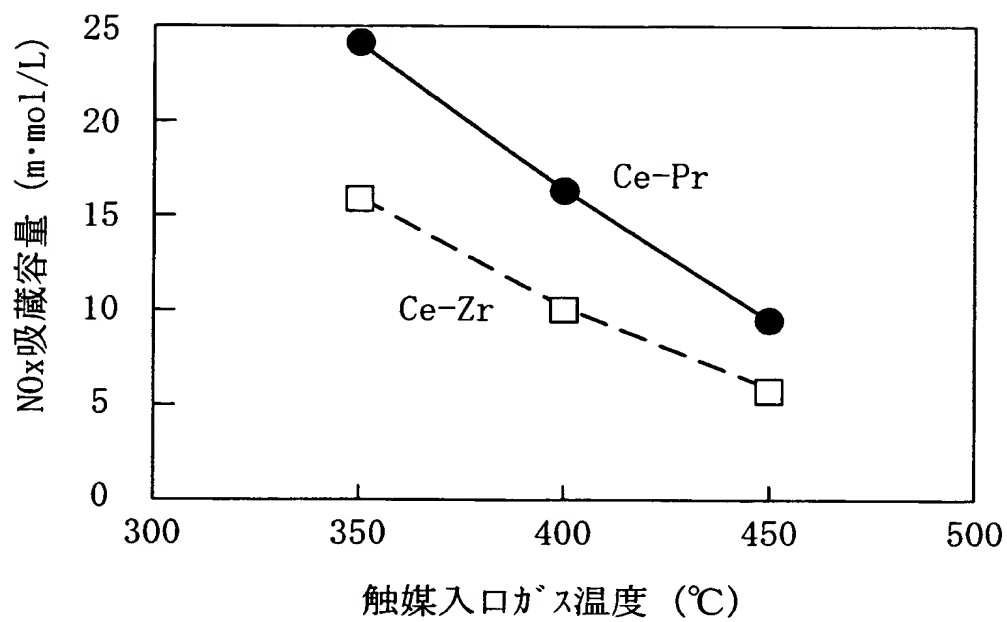
【図 1 4】



【図 1 5】



【図 1 6】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リーンNO<sub>x</sub>浄化触媒における酸素吸蔵材を改良することにより、排気ガスの酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気でのNO<sub>x</sub>吸収材のNO<sub>x</sub>吸収性能、すなわち、リーンNO<sub>x</sub>浄化率を高める。

【解決手段】 排気ガスの酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気であるときに排気ガス中のNO<sub>x</sub>を吸収する一方、所定温度域で排気ガスの酸素濃度が低下することによって吸収したNO<sub>x</sub>を放出するNO<sub>x</sub>吸収材と、貴金属と、を含む排気ガス浄化用触媒において、更に、その所定温度域における酸素放出量が、他の温度域よりも高くなる酸素吸蔵材を含むものとする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 1 3 7 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号  
氏 名 マツダ株式会社